

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000003

International filing date: 03 January 2005 (03.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 017026.6  
Filing date: 02 April 2004 (02.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

08 FEB 2005

EP05/0003

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 017 026.6

**Anmeldetag:**

2. April 2004

**Anmelder/Inhaber:**

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt/DE

**Bezeichnung:**Ionische Flüssigkeiten mit Fluoralkyltrifluorborat-  
Anionen**IPC:**

C 07 D 233/54

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Januar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Hintermeier

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

## **Ionische Flüssigkeiten mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen**

## Ionische Flüssigkeiten mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen

Die Erfindung betrifft Ionische Flüssigkeiten mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen, sowie ein Verfahren zu Ihrer Herstellung.

Ionische Flüssigkeiten oder flüssige Salze sind ionische Spezies, die aus einem organischen Kation und einem in der Regel anorganischen Anion bestehen. Sie enthalten keine neutralen Moleküle und weisen meistens Schmelzpunkte kleiner 373 K auf.

Das Gebiet der ionischen Flüssigkeiten wird zur Zeit intensiv erforscht, da die Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind. Übersichtsartikel zu ionischen Flüssigkeiten sind beispielsweise R. Sheldon „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon „Ionic liquids. Green solvent for the future“, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945; T. Welton „Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083 oder R. Hagiwara, Ya. Ito „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).

Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, z.B. Schmelzpunkt, thermische und elektrochemische Stabilität, Viskosität, werden stark von der Natur des Anions beeinflusst. Demgegenüber können die Polarität und die Hydrophilie bzw. Lipophilie durch die geeignete Wahl des Kation/Anion-Paares variiert werden. Es besteht insbesondere ein Bedarf an neuen ionischen Flüssigkeiten, die eine niedrige Viskosität haben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue sowie thermisch und elektrochemisch als auch Hydrolyse-stabile salzartige Verbindungen mit niedriger Viskosität, die als ionische Flüssigkeiten verwendet werden können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Salze mit einem heterocyclischen Kation und Fluoralkyltrifluorborat-Anionen nach Anspruch 1 gelöst.

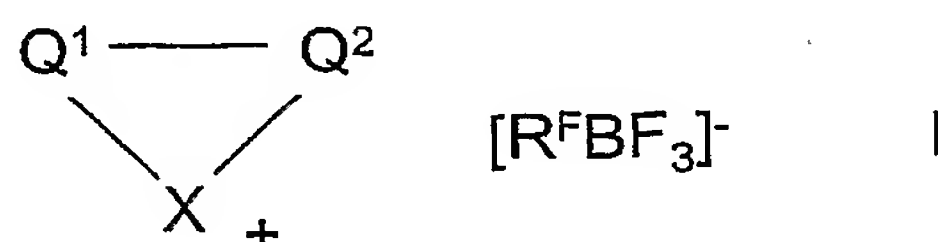
Aus EP 1 174 941 sind Alkalimetall- und Ammoniumsalze mit Fluoralkyltrifluorborat-Anionen bekannt, insbesondere Lithium- oder Tetraalkylammoniumsalze, die eine hohe thermische Stabilität und eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen und sich so für den Einsatz als nicht-wässrige Elektrolyte eignen.

Aus EP 1 229 038 ist neben den bisher beschriebenen Fluoralkyltrifluorborat-Salzen auch Tetraethylphosphonium Trifluormethyltrifluorborat bekannt. Es wird zusätzlich beschrieben, dass auch heterocyclische Kationen als Salze mit Fluoralkylboratanionen für den Einsatz als Elektrolyten geeignet sind, ohne diese näher zu offenbaren. Die vorliegende Erfindung ist daher als Auswahlerfindung zu EP 1 229 038 zu betrachten. Aus dem Artikel von Zhi-Bin Zhou et al, J. Fluor. Chem 2004, 125, 471-476 sind die Verbindungen 1-Methyl-3-Ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat, 1-Methyl-3-Ethylimidazolium (n-heptafluorpropyl)trifluorborat und 1-Methyl-3-Ethylimidazolium (n-nonafluorbutyl)trifluorborat bekannt, die hiermit vom Schutzzumfang ausgenommen werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Verbindungen der Formel I, wie im folgenden beschrieben zu besonders geeigneten ionischen Flüssigkeiten führen, da ihre Viskosität sehr niedrig ist.

Ein wichtiger Unterschied zum Stand der Technik ist weiterhin, dass Verbindungen mit Trifluormethyltrifluorborat-Anionen immer Verbindungen mit höher perfluoralkylierten Trifluorborat-Anionen gleichgestellt wurden. Es kann im Zuge dieser Erfindung jedoch gezeigt werden, dass Verbindungen mit Kationen gemäß Formel I und dem Trifluormethyltrifluorborat-Anion thermisch instabil sind und somit nicht den Anforderungen gerecht werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel I



worin

X	NR <sup>1</sup> oder N(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ,
-Q <sup>1</sup> -Q <sup>2</sup> -	-CHR <sup>3</sup> -CHR <sup>4</sup> -CHR <sup>5</sup> -CHR <sup>6</sup> , -CR <sup>2</sup> =CR <sup>3</sup> -CR <sup>4</sup> =CR <sup>5</sup> -CR <sup>6</sup> = oder -CR <sup>7</sup> =CR <sup>8</sup> -NR <sup>10</sup> -CR <sup>9</sup> =,
R <sup>1</sup>	jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder -(CH <sub>2</sub> )-R <sup>11</sup> ,
R <sup>2</sup> -R <sup>6</sup>	Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen,
R <sup>7</sup> -R <sup>9</sup>	Wasserstoff, Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder Aryl,
R <sup>10</sup>	Alkyl mit 2-10 C-Atomen oder -(CH <sub>2</sub> )-R <sup>11</sup> ,
R <sup>11</sup>	perfluoriertes oder teilweise fluoriertes Alkyl mit 1-8 C-Atomen,
R <sup>F</sup>	perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen und
Aryl	Phenyl, fluoriertes Phenyl oder durch Alkyl mit 1-8 C-Atomen substituiertes Phenyl oder fluoriertes Phenyl

bedeutet.

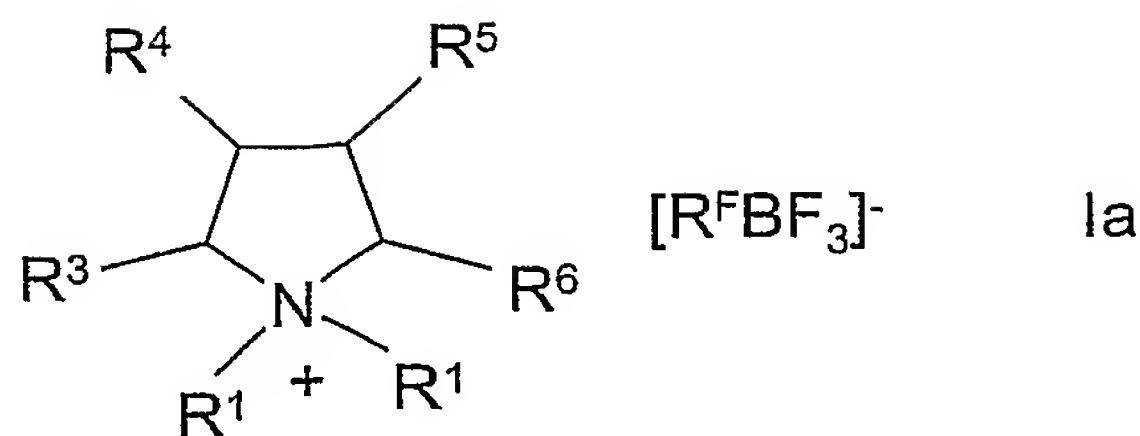
Die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl. Die Alkylgruppen können gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluoriert sein.

Aryl bedeutet Phenyl oder fluoriertes Phenyl (C<sub>6</sub>F<sub>5-x</sub>H<sub>x</sub> mit x = 0-4), welches ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl substituiert sein kann, beispielsweise Methylphenyl, (Methyl)pentafluorphenyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Isopropylphenyl, tert.-Butylphenyl, Pentylphenyl, Hexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl, (Trifluormethyl)phenyl, (Trifluormethyl)pentafluorphenyl, (Pentafluorethyl)phenyl, (Heptafluorpropyl)phenyl, (Heptafluorpropyl)pentafluorphenyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Di(tert-butyl)phenyl, Tri(tert-butyl)phenyl, Trimethylphenyl oder Bis(trifluormethyl)phenyl.

Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen bedeutet Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, welches gegebenenfalls durch F, Cl oder Br, insbesondere F, substituiert sein kann.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei X N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und -Q<sup>1</sup>-Q<sup>2</sup>- -CHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>-CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup> bedeutet, welche durch die Formel Ia





dargestellt werden können und wobei die Substituenten  $R^F$ ,  $R^1$  und  $R^3$  bis  $R^6$  eine bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

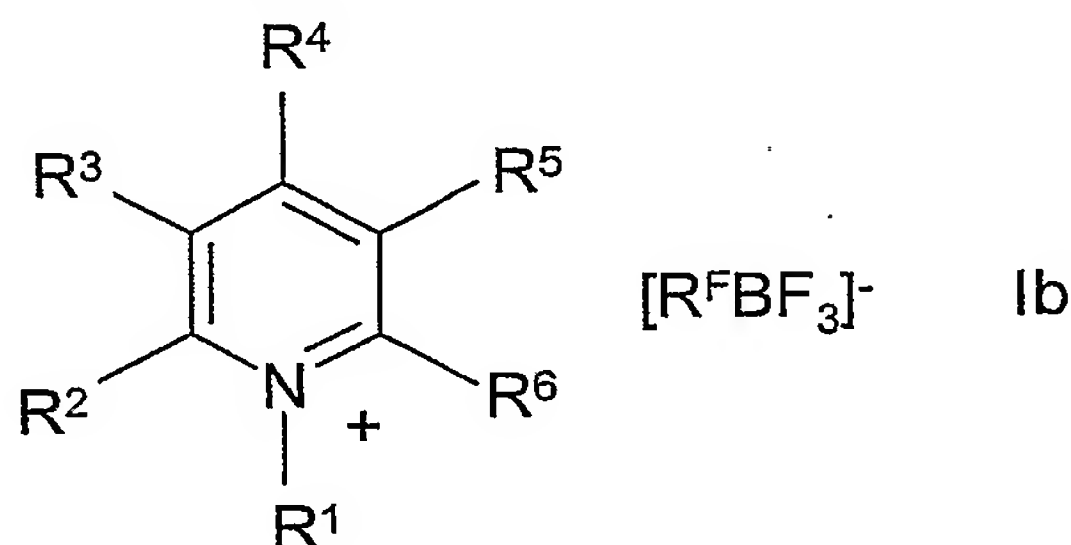
Verbindungen der Formel Ia zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe elektrochemische Stabilität aus. Dies belegt das Cyclovoltamogramm (Figur 1) der Verbindung N-Methyl-N-butylpyrrolidiniumpentafluorethyltrifluorborat.

$R^F$  in Formel Ia ist bevorzugt Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl.  $R^1$  in Formel Ia ist bevorzugt  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl.

Die Substituenten  $R^3$  bis  $R^6$  in Formel Ia sind bevorzugt Wasserstoff.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in denen die zwei Substituenten  $R^1$  unterschiedlich sind.

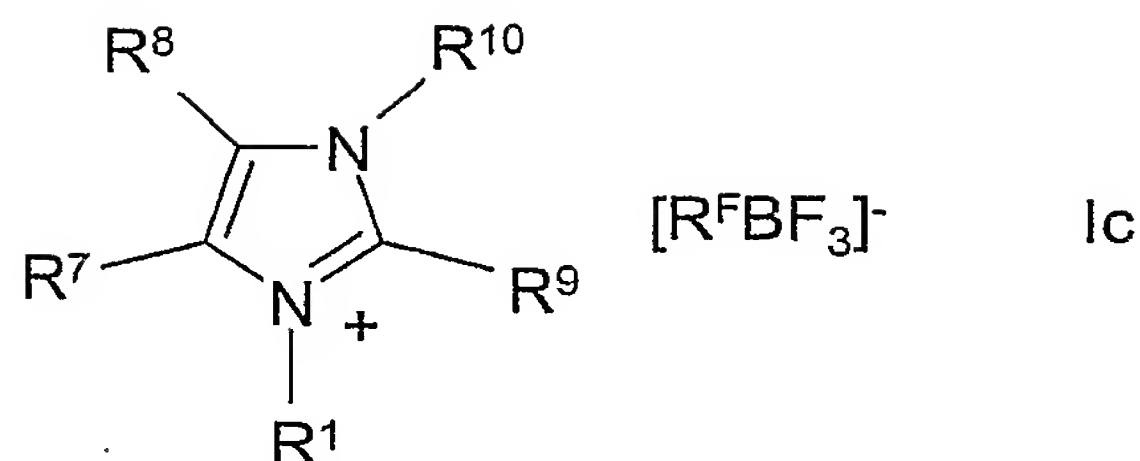
Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei X  $NR^1$  und  $-Q^1-Q^2-$   $-CR^2=CR^3-CR^4=CR^5-CR^6=$  bedeutet, welche durch die Formel Ib



dargestellt werden können und wobei die Substituenten  $R^F$ ,  $R^1$  bis  $R^6$  eine bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

$R^F$  in Formel Ib ist bevorzugt Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl, besonders bevorzugt Pentafluorethyl.  $R^1$  in Formel Ib ist bevorzugt  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl.  $R^2$  bis  $R^6$  in Formel Ib ist bevorzugt Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei X  $NR^1$  und  $-Q^1-Q^2-$   $-CR^7=CR^8-NR^{10}-CR^9=$  bedeutet, welche durch die Formel Ic



dargestellt werden können und wobei die Substituenten  $\text{R}^{\text{F}}$ ,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^7$  bis  $\text{R}^{10}$  eine bei Formel I angegebene Bedeutung haben.

$\text{R}^{\text{F}}$  in Formel Ic ist bevorzugt Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl.  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^{10}$  in Formel Ic sind bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl.

Die Substituenten  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  sind bevorzugt Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ic, in denen die Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^{10}$  unterschiedlich sind.

Insbesondere sind die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt

N-Methyl-N-butylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,

N-Methyl-N-hexylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,

N-Methyl-N-octylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,

1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,

1-Methyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,

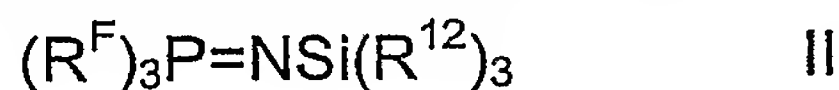
oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I mit dem speziellen Merkmal der niedrigen Viskosität sind insbesondere geeignet zur Verwendung als ionische Flüssigkeit, wobei die Anwendung der ionischen Flüssigkeiten wiederum vorzugsweise als Lösungsmittel, Extraktionsmittel oder wärmeübertragendes Mittel im Vordergrund steht.

Die Verbindungen der Formel I können durch Reaktion des entsprechenden Halogenids der Verbindungen der Formel I mit einem Alkali-, Erdalkalimetall- oder Ammonium Perfluoralkyltrifluorborat, hergestellt nach dem Verfahren von Chambers et al., J. Am. Soc. 82 (1960), 5298 oder der EP 1 229 038, synthetisiert werden.



Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben, im Sinn einer Eintopfsynthese, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe eine Verbindung der Formel II



worin

$R^F$  jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alky mit 2-8 C-Atomen, bevorzugt perfluoriertes  $C_2$ - $C_4$ -Alkyl wobei alle drei Substituenten  $R^F$  gleich sind, und  $R^{12}$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen (F, Cl oder Br) oder Aryl bedeutet,

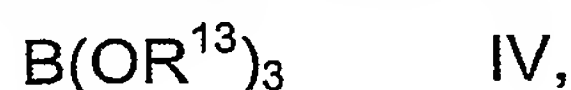
mit einem Fluorid der Formel III



worin

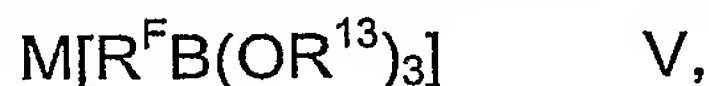
M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist

und einem Borsäureester der Formel IV

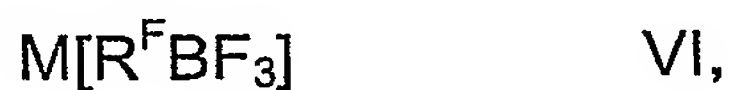


worin

$R^{13}$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen oder Aryl bedeutet, umgesetzt werden und das resultierende Salz der Formel V

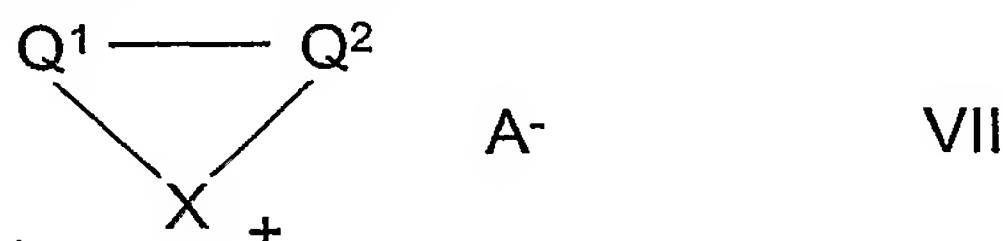


worin M,  $R^F$  und  $R^{13}$  eine der zuvor genannten Bedeutungen hat, in der zweiten Stufe mit HF umgesetzt wird und das resultierende Salz der Formel VI,



worin  $R^F$  eine zuvor genannte Bedeutung hat,

in der dritten Stufe mit einer Verbindung der Formel VII.



worin X und  $-Q^1-Q^2-$  eine bei Formel I in Anspruch 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat und A Alkylsulfat, Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluorborat, Bis(perfluoralkyl)phosphinat, F, Cl oder Br bedeutet, umgesetzt wird.

Verbindungen der Formel II



worin

$R^F$  jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen, bevorzugt perfluoriertes  $C_2-C_4$ -Alkyl wobei alle drei Substituenten  $R^F$  gleich sind und  $R^{12}$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen (F, Cl oder Br) oder Aryl bedeutet sind neu. Bekannt sind ähnliche Verbindungen aus EP 0 250 999 und EP 0 137 389, insbesondere  $(Phenyl)_3P=NSi(CH_3)_3$ .

Die erfindungsgemäß eingesetzten N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphazene (synonyme Bezeichnungen sind N-Silyl-tris(perfluoralkyl)iminophosphorane oder N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphinimine) sind in Bezug auf EP 0 250 999 als Auswahl anzusehen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, worin  $R^F$  ein perfluoriertes Alkyl mit 2 bis 4 C-Atomen ist. Bevorzugt sind ebenfalls Verbindungen der Formel II, worin  $R^{12}$  ein Alkyl mit 1-4 C-Atomen ist.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Verbindungen der Formel II, worin  $R^F$  ein perfluoriertes Alkyl mit 2-4 C-Atomen und worin  $R^{12}$  Alkyl mit 1-4 C-Atomen ist, beispielsweise  $(C_2F_5)_3P=NSi(CH_3)_3$ ,  $(C_3F_7)_3P=NSi(CH_3)_3$ ,  $(C_4F_9)_3P=NSi(CH_3)_3$ ,  $(C_2F_5)_3P=NSi(C_2H_5)_3$ ,  $(C_3F_7)_3P=NSi(C_2H_5)_3$ ,  $(C_4F_9)_3P=NSi(C_2H_5)_3$ ,  $(C_2F_5)_3P=NSi(C_3H_7)_3$ ,  $(C_3F_7)_3P=NSi(C_3H_7)_3$ ,  $(C_4F_9)_3P=NSi(C_3H_7)_3$ ,  $(C_2F_5)_3P=NSi(C_4H_9)_3$ ,  $(C_3F_7)_3P=NSi(C_4H_9)_3$  oder  $(C_4F_9)_3P=NSi(C_4H_9)_3$ .

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen sind  $(C_2F_5)_3P=NSi(CH_3)_3$ ,  $(C_4F_9)_3P=NSi(CH_3)_3$ .

Zur Trifluormethylierung von organischen Verbindungen oder zur Synthese des bekannten Trifluormethyltrifluorborat-Anions eignen sich die Verbindungen  $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  oder  $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , insbesondere die Verbindung  $(\text{CF}_3)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ .

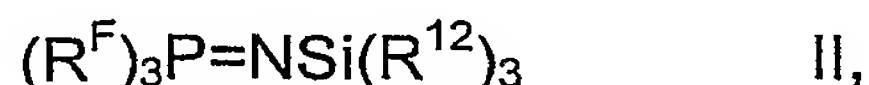
Verbindungen der Formel II werden durch Reaktion eines Difluortris(perfluoralkyl)phosphorans  $(\text{R}^{\text{F}})_3\text{PF}_2$  mit einem Silylamin  $[(\text{R}^{12})_3\text{Si}]_2\text{NH}$  oder einem Silylamid  $[(\text{R}^{12})_3\text{Si}]_2\text{N}^-\text{K}^+$  erhalten, wobei die Substituenten  $\text{R}^{\text{F}}$  und  $\text{R}^{12}$  eine zuvor angegebene Bedeutung haben und  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^+$  bedeutet (die Ladungsneutralität ist hierbei nach allgemeinem Verständnis zu beachten), wobei jedoch auch Verbindungen der Formel II durch dieses Verfahren hergestellt werden können, bei denen  $\text{R}^{\text{F}}$  zusätzlich zur zuvor genannten Bedeutung auch Trifluormethyl bedeuten kann.

Die Reaktion wird vorteilhaft lösungsmittelfrei durchgeführt, wobei Temperaturen von  $10^\circ\text{C}$ - $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $50^\circ\text{C}$ - $120^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt von  $60^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$ , geeignet sind. Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen  $10^\circ$  und  $150^\circ\text{C}$  stattfinden. Geeignete Lösungsmittel sind hier Benzol, Hexan, Acetonitril, Dioxan oder Dimethoxyethan.

N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphinimine sind stabile Flüssigkeiten, die zum Teil auch luftstabil sind. Perfluoralkyl bedeutet hierbei eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen. Sie eignen sich hervorragend als Perfluoralkylierungsmittel. Bei Zugabe von starken Basen werden Perfluoralkylanionen freigesetzt, die mit den unterschiedlichsten Elektrophilen reagieren können, beispielsweise mit Carbonylgruppen.

N-Silyl-tris(perfluoralkyl)phosphinimine der Formel II eignen sich insbesondere erfindungsgemäß zur Erzeugung von Perfluoralkyltrifluorborat-Anionen mit 1 bis 8 C-Atomen und zur Synthese von Verbindungen der Formel I, wie zuvor beschrieben.

Zur Synthese der Verbindungen der Formel I wird in einer ersten Stufe eine Verbindung der Formel II



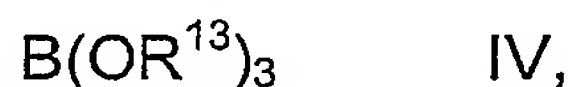
wie zuvor beschrieben,

mit einem Fluorid der Formel III



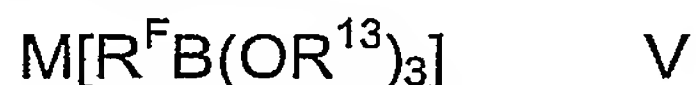
worin

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist und einem Borsäureester der Formel IV



worin

$R^{13}$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen oder Aryl bedeutet, zu dem Salz der Formel V



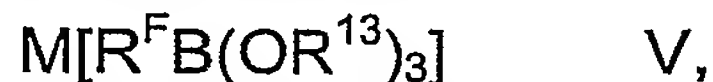
umgesetzt.

Geeignete Verbindungen der Formel III sind NaF, KF, RbF, CsF,  $MgF_2$ , Tetraalkylammoniumfluorid, AgF oder  $CdF_2$ . Besonders bevorzugt wird KF eingesetzt.

Geeignete Borsäureester der Formel IV sind Borsäuretrimethylester, Borsäuretriethylester, Borsäuretripropylester, Borsäure-tri(tert-butyl)ester oder Borsäuretriphenylester, insbesondere Borsäuretrimethylester.

Die Reaktion der ersten Stufe wird in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0° und 120°C, bevorzugt zwischen 20 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C und bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Diglyme oder Triglyme. Besonders bevorzugt wird Dimethoxyethan verwendet.

Das entstandene Salz der Formel V



wobei  $R^F$  und  $R^{13}$  eine der zuvor angegebenen Bedeutungen hat und M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist, kann ohne weitere Reinigung im Sinne einer Eintopfreaktion weiter mit HF umgesetzt werden.

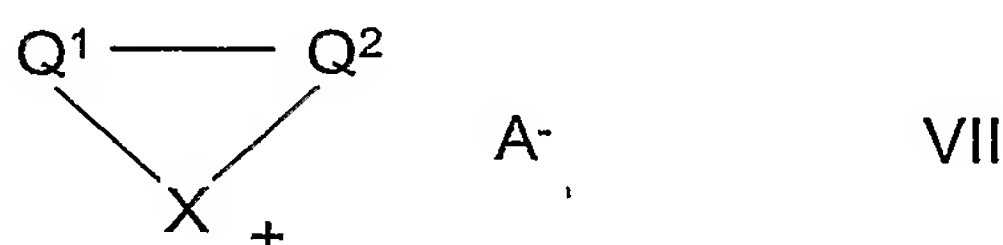
Es ist hierbei ein generelles Verständnis, dass es im Rahmen der erfindungsgemäßen Eintopfsynthese möglich ist, zunächst das verwendete Lösungsmittel abzudestillieren und den Rückstand erneut in einem Lösungsmittel aufzunehmen. Dieser Vorgang entspricht keiner Isolierung. Beispielsweise kann das Lösungsmittel Tetrahydrofuran nicht bei der Umsetzung mit HF eingesetzt werden, da es ebenfalls mit HF reagieren würde. Ein Wechsel des Lösungsmittels ist daher für eine erfolgreiche Umsetzung zu einer Verbindung der Formel VI zwangsläufig notwendig.

Die Umsetzung mit HF erfolgt bevorzugt in dem Lösungsmittel der ersten Stufe, wobei Tetrahydrofuran ausgenommen wird, bei Temperaturen von  $-10^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$ , bevorzugt bei  $0^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$ , besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Ohne Isolierung, eventuell nach vorherigem Abdestillieren des Lösungsmittels, wird das erhaltene Salz der Formel VI,



worin  $R^F$  eine zuvor genannte Bedeutung hat und

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist, in der dritten Stufe mit einer Verbindung der Formel VII



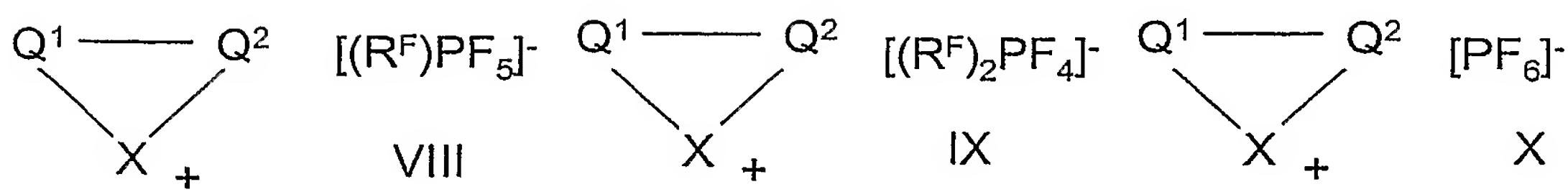
worin X und  $-Q^1-Q^2-$  eine bei Formel I oder bevorzugt angegebene Bedeutung hat und A Alkylsulfat, Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluorborat,

Bis(perfluoralkyl)phosphinat, F, Cl oder Br bedeutet, bei Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}C$ , bevorzugt bei  $10^{\circ}C$ - $50^{\circ}C$ , besonders bevorzugt bei Raumtemperatur umgesetzt.

Dieser dritte Reaktionsschritt kann in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Diglyme oder Triglyme, oder in dem reinen organischen Lösungsmittel durchgeführt werden.

Aus dem dritten Reaktionsschritt erhält man zwangsläufig ein Gemisch der erfindungsgemäßen Salze der Formel I, wie zuvor definiert, wobei auch die Unterformeln Ia, Ib und Ic mit eingeschlossen sind, mit Salzen der Formel VIII, IX und X





wobei X,  $-Q^1-Q^2-$  und  $R^F$  die selbe Bedeutung haben, wie für die Salze der Formel I oder der Unterformeln Ia, Ib und Ic, bildend VIIIa, VIIIb, VIIIc, IXa, IXb, IXc, Xa, Xb und Xc.

Die Verbindung der Formel II ist daher in der Lage, ein, zwei oder alle drei am P gebundene Perfluoralkylgruppen in der Umsetzung abzugeben.

Die entstehende Mischung kann 50-75 mol% Verbindungen der Formel I und 25-50 mol% Verbindungen der Formeln VIII, IX und X enthalten.

Die Mischung der Phosphat-Salze der Formeln VIII, IX und X kann aus 0-75 mol% Verbindung der Formel VIII, 0-50 mol% Verbindung der Formel IX und 0-25 mol% Verbindung der Formel X bestehen.

Die Mischung der Salze der Formel I, VIII, IX und/oder X eignet sich erfindungsgemäß ebenfalls zur Verwendung als ionische Flüssigkeit.

Eine Auftrennung der Salze ist nach bekannten Methoden möglich, insbesondere nach den Methoden, die in den Beispielen angegeben sind.

Die ersten beiden Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind jedoch auch so zu verstehen, dass mit Hilfe dieser Reaktionen Salze der Formel VI,



worin  $R^F$  eine zuvor genannte Bedeutung hat und

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist, in einem neuen Verfahren gezielt hergestellt werden können, wobei diesbezüglich der Substituent  $R^F$  auch Trifluormethyl umfassen kann. Nach einem solchen Verfahren können insbesondere die folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

$K[CF_3BF_3]$ ,  $K[C_2F_5BF_3]$ ,  $K[C_3F_7BF_3]$ ,  $K[C_4F_9BF_3]$ ,  $Rb[C_2F_5BF_3]$ ,  $Rb[C_4F_9BF_3]$ ,  $Ag[C_2F_5BF_3]$ ,  $Ag[C_4F_9BF_3]$  oder  $Cs[C_2F_5BF_3]$ .



Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 20°C an einem Bruker Avance 250 Spektrometer gemessen. Die Meßfrequenzen der verschiedenen Kerne sind:  $^1\text{H}$ : 250,13 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 235,357 MHz und  $^{31}\text{P}$ : 101.254 MHz.

Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiel:

1. Synthese der Ausgangsstoffe

A) Synthese von N-Trimethylsilyl tris(pentafluorethyl)phosphazen



210,4 g (0,49 mol) Tris(pentafluorethyl)difluorphosphoran werden mit 123,0 g (0,76 mol) Bis(trimethylsilyl)amin in einer entsprechenden Apparatur gemischt und für 3 Stunden bei Temperaturen des Ölbads von 80°-90°C gerührt. Das entstehende N-Trimethylsilyl tris(pentafluorethyl)phosphazen kann ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden. Zur Charakterisierung der Verbindung wird bei Atmosphärendruck abdestilliert. Man erhält 204,2 g N-Trimethylsilyl tris(pentafluorethyl)phosphazen mit einem Siedepunkt von 143-145°C, das entspricht einer Ausbeute von 87%.

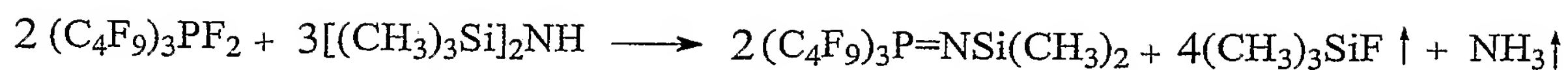
$^{19}\text{F}$  NMR, ppm ( $\text{CDCl}_3$ , interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -79,08 m ( $\text{CF}_3$ ), -118,59 dm ( $\text{CF}_2$ ),

$^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$  Hz.

$^1\text{H}$  NMR, ppm ( $\text{CDCl}_3$ , Referenz TMS): 0,07 br.s ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR, ppm ( $\text{CDCl}_3$ , Referenz: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): -41,07 hep,  $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$  Hz.

B) N-Trimethylsilyl tris(nonafluorbutyl)phosphazen



Analog zu Beispiel 1A) werden 72,0 g (99,2 mmol)

Tris(nonafluorbutyl)difluorphosphoran mit 24,9 g (154,3 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin umgesetzt. Man erhält 64,0 g N-Trimethylsilyl tris(nonafluorbutyl)phosphazenen, das entspricht einer Ausbeute von 83,2 %.

Sdp.: 108-110°C bei 2,27 kPa.

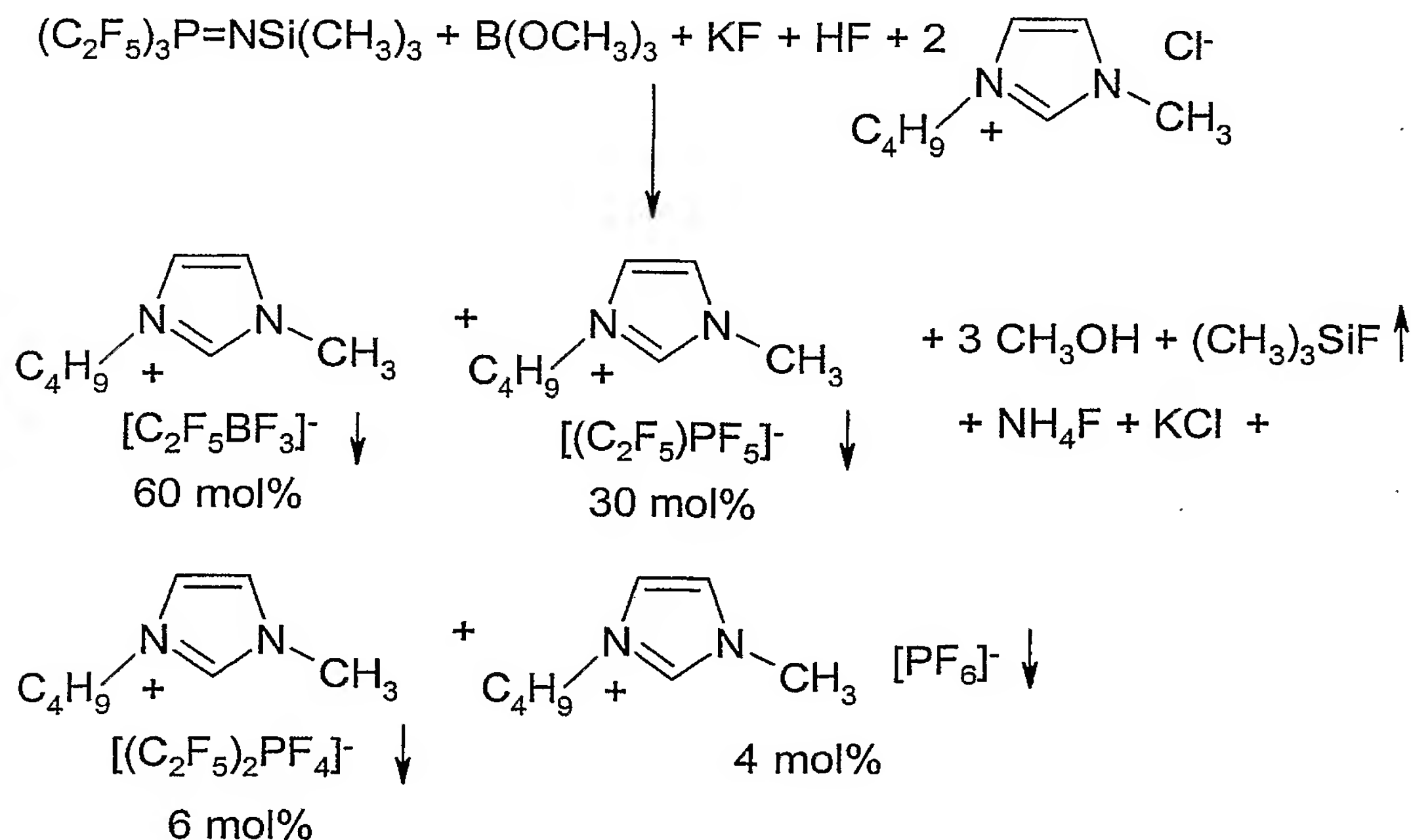
$^{19}\text{F}$  NMR, ppm (ohne Lösungsmittel, Acetonitril- $\text{D}_3$ -film, interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -82,38 t ( $\text{CF}_3$ ), -113,72 dm ( $\text{CF}_2$ ), -118,92 m ( $\text{CF}_2$ ), -126,93 m ( $\text{CF}_2$ ),  $^4\text{J}_{\text{F},\text{F}} = 9,1$  Hz,  $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 87$  Hz.

$^1\text{H}$  NMR, ppm (ohne Lösungsmittel, Acetonitril- $\text{D}_3$ -film, externe Referenz: TMS): -0,70 br.s ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR, ppm (ohne Lösungsmittel, Acetonitril- $\text{D}_3$ -film, Referenz: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): -42,09 hep,  $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 87$  Hz.

Beispiel 2:

Synthese von 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat



3,32 g (57,1 mmol) sprühgetrocknetes KF und 10,4 g (100 mmol)

Borsäuretrimethylester werden in 100 ml trockenem Dimethoxyethan gelöst. Zu dieser

Lösung werden unter Schutzgas 30,0 g (63,1 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ , tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, bis sich das KF komplett gelöst hat. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige Rückstand in 100 ml Dimethoxyethan aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 20,0 g (1 mol) HF unter Kühlung der Reaktionsmischung mit einem Eisbad zugegeben. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die überschüssige Säure HF abdestilliert und der Rückstand in 200 ml Wasser aufgenommen. Zu dieser Lösung werden 25,2 g (144,27 mmol) 1-Methyl-3-butyylimidazoliumchlorid in 50 ml Wasser zugegeben. Die untere Phase, die die Mischung der neuen Imidazoliumsalze enthält, wird abgetrennt.

Nach Trocknen bei 7 Pa und 50°C erhält man eine Mischung der Salze 1-Methyl-3-butyylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat (ca. 60 mol%), 1-Methyl-3-butyylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat (ca. 30 mol%), 1-Methyl-3-butyylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat (ca. 6 mol%) und 1-Methyl-3-butyylimidazolium hexafluorophosphat (ca. 4 mol%).

Wäscht man hingegen die untere Phase mehrmals mit 100 ml Wasser, so wird das (Pentafluorethyl)pentafluorophosphat und die anderen Phosphate vom Pentaethyltrifluorborat abgetrennt. Das Borat wird darauf bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 13,7 g 1-Methyl-3-butyylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 70,2 %, bezogen auf KF.

$^{11}\text{B}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; externe Referenz:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ): -0.60 qt;  $J^1_{\text{B,F}} = 40.9 \text{ Hz}$ ;  $J^2_{\text{B,F}} = 20.3 \text{ Hz}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -83.20 q ( $\text{CF}_3$ ); -135.98 q ( $\text{CF}_2$ ); -152.84 q,q ( $\text{BF}_3$ );  $J^1_{\text{B,F}} = 41 \text{ Hz}$ ;  $J^2_{\text{B,F}} = 19.6 \text{ Hz}$ ;  $J^4_{\text{F,F}} = 5.0 \text{ Hz}$ .

$^1\text{H}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; Referenz: TMS): 0.95 t ( $\text{CH}_3$ ); 1.34 m ( $\text{CH}_2$ ); 1.82 t,t ( $\text{CH}_2$ ); 3.83 s ( $\text{CH}_3$ ); 4.13 t ( $\text{CH}_2$ ); 7.33 d,d (CH); 7.36 d,d (CH); 8.39 br.s (CH);  $J^3_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ;  $J^3_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ .

Die Phosphate können nach bekannten Methoden aus der wässrigen Phase isoliert werden.

1-Methyl-3-butyylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ : interne Referenz  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -70.14 d,d,m ( $\text{PF}_4$ ); -73.50 d,quin ( $\text{PF}$ ); -82.46 quin,m ( $\text{CF}_3$ ); -118.79 d,quin ( $\text{CF}_2$ );  $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 827 \text{ Hz}$ ;  $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 720 \text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 91 \text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}_{\text{F,F}} = 47 \text{ Hz}$ ;  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 9.2 \text{ Hz}$ ;  $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 7.6 \text{ Hz}$ .

1-Methyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -71.59 d,m ( $\text{PF}_4$ ); -82.27 quin,d,t ( $2\text{CF}_3$ ); -118.99 d,quin,q ( $2\text{CF}_2$ );  $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 916 \text{ Hz}$ ;  $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 100 \text{ Hz}$ ;  $^3\text{J}_{\text{P,F}} = 2.4 \text{ Hz}$ ;  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 9.2 \text{ Hz}$ ;  $^3\text{J}_{\text{F,F}} = 1.1 \text{ Hz}$ ;  $^4\text{J}_{\text{F,F}} = 7.4 \text{ Hz}$ .

1-Methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphat

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -71.53 d ( $\text{PF}_4$ );  $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 707 \text{ Hz}$ .

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Gemische und auch isolierte Verbindungen hergestellt

A) 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphat;

B) 1-Methyl-3-ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-ethylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-ethylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-ethylimidazolium hexafluorophosphat;

C) 1-Methyl-3-i-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-i-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-i-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-i-propylimidazolium hexafluorophosphat;

D) 1-Methyl-3-n-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-n-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-n-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-n-propylimidazolium hexafluorophosphat;

- E) 1-Methyl-3-pentylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-pentylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-pentylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-pentylimidazolium hexafluorophosphat;
- F) 1-Methyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-hexylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-hexylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-hexylimidazolium hexafluorophosphat;
- G) 1-Methyl-3-heptylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-heptylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-heptylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-heptylimidazolium hexafluorophosphat;
- H) 1-Methyl-3-octylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-octylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-octylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphat;
- I) 1-Methyl-3-nonylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-nonylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-nonylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-nonylimidazolium hexafluorophosphat;
- J) 1-Methyl-3-decylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Methyl-3-decylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-decylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder 1-Methyl-3-decylimidazolium hexafluorophosphat;
- K) 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat



und/oder 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-ethylimidazolium hexafluorosphat;

L) 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im  
Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-i-propylimidazolium hexafluorosphat;

M) 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im  
Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-n-propylimidazolium hexafluorosphat;

N) 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im  
Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-pentylimidazolium hexafluorosphat;

O) 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im  
Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-hexylimidazolium hexafluorosphat;

P) 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im  
Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-heptylimidazolium hexafluorosphat;

Q) 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im  
Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat  
und/oder 1,2-Dimethyl-3-octylimidazolium hexafluorosphat;



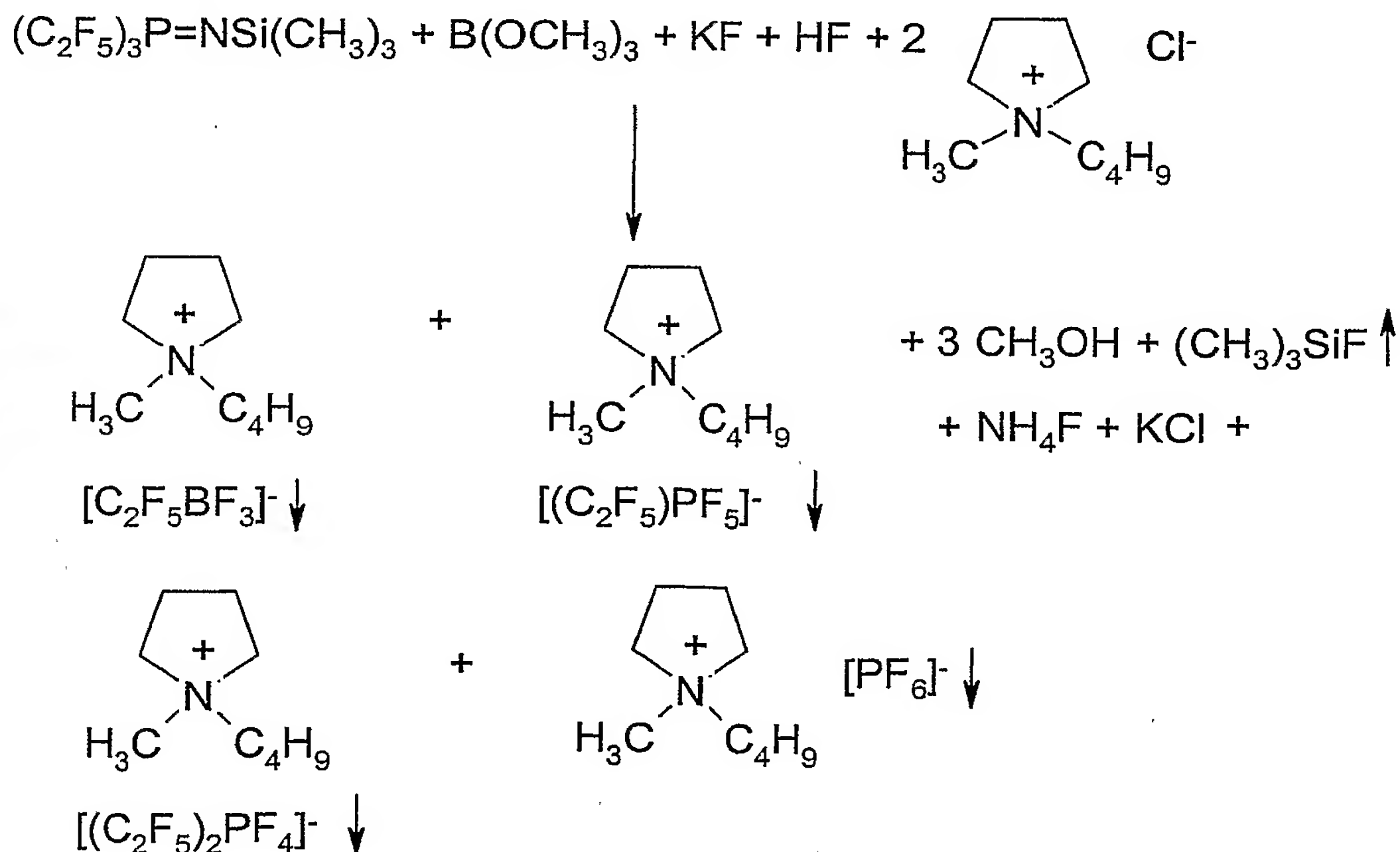
R) 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-nonylimidazolium hexafluorosphat;

S) 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat und/oder 1,2-Dimethyl-3-decylimidazolium hexafluorosphat;

T) 1-Ethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit 1-Ethyl-3-butylimidazolium (pentafluorethyl)pentafluorosphat und/oder 1-Ethyl-3-butylimidazolium bis(pentafluorethyl)tetrafluorosphat und/oder 1-Ethyl-3-butylimidazolium hexafluorosphat.

Beispiel 3:

Synthese von N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat



Analog zu Beispiel 2 werden 1,67 g (28,7 mmol) sprühgetrocknetes KF, 6,24 g (60,1 mmol) Borsäuremethylester, 15,0 g (31,6 mmol) N-

Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen, 15 g (0,75 mol) HF und 11,5 g (64,7 mmol) N-Methyl-N-butylpyrrolidiniumchlorid umgesetzt.

Die untere Phase wird analog zu Beispiel 2 von der wässrigen Phase separiert und mit kleinen Portionen Wasser gewaschen. Sie besteht aus der Mischung der Salze N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat und N-Methyl-N-butylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-butylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-butylpyrrolidinium hexafluorophosphat. Diese feste untere Phase wird in 40 ml Ethanol aufgenommen und es werden 100 ml Wasser zugegeben, wonach N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat ausfällt. Diese Umkristallisation wird noch drei Mal zur weiteren Reinigung von den Phosphaten durchgeführt und der Feststoff danach im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 6,9 g N-Methyl-N-butylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat, das entspricht einer Ausbeute von 73,1 %, bezogen auf KF.

Smp.: 79-81°C.

$^{11}\text{B}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; externe Referenz:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ): -0.47 tq;  $J_{\text{B,F}}^1 = 40.9 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{B,F}}^2 = 20.7 \text{ Hz}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -83.20 q ( $\text{CF}_3$ ); -136.00 q ( $\text{CF}_2$ ); -152.90 q,q ( $\text{BF}_3$ );  $J_{\text{B,F}}^1 = 41 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{B,F}}^2 = 19.6 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{F,F}}^4 = 4.6 \text{ Hz}$ .

$^1\text{H}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; Referenz: TMS): 0.98 t ( $\text{CH}_3$ ); 1.38 t,q ( $\text{CH}_2$ ); 1.73 m ( $\text{CH}_2$ ); 2.17 m (2 $\text{CH}_2$ ); 2.94 s ( $\text{CH}_3$ ); 3.40 m (2 $\text{CH}_2$ ); 3.22 t,t ( $\text{CH}_2$ );  $J_{\text{H,H}}^3 = 7.4 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H,H}}^3 = 4.3 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{H,H}}^2 = 4.1 \text{ Hz}$ .

N-Methyl-N-butylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und die anderen Phosphate können nach bekannten Methoden aus der wässrigen ethanolischen Phase isoliert werden.

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Gemische und auch isolierte Verbindungen hergestellt:

A) N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-

Methyl-N-ethylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-ethylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

B) N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-i-propylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

C) N-Methyl-N-propylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-propylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-propylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-propylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

D) N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-pentylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

E) N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-hexylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

F) N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-heptylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

G) N-Methyl-N-octylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-octylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-octylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-octylpyrrolidinium hexafluorophosphat;

- H) N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-nonylpyrrolidinium hexafluorophosphat;
- I) N-Methyl-N-decylpyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-N-decylpyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-decylpyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-N-decylpyrrolidinium hexafluorophosphat;
- J) N,N-Dimethyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dimethyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dimethyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dimethyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;
- K) N,N-Diethyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Diethyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Diethyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Diethyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;
- L) N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Di(i-propyl)-pyrrolidinium hexafluorophosphat;
- M) N,N-Dipropyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dipropyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dipropyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dipropyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;
- N) N,N-Dibutyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dibutyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dibutyl-

pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dibutyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

O) N,N-Dipentyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dipentyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dipentyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dipentyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

P) N,N-Dihexyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dihexyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dihexyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dihexyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

Q) N,N-Diheptyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Diheptyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Diheptyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Diheptyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

R) N,N-Dioctyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dioctyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dioctyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dioctyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

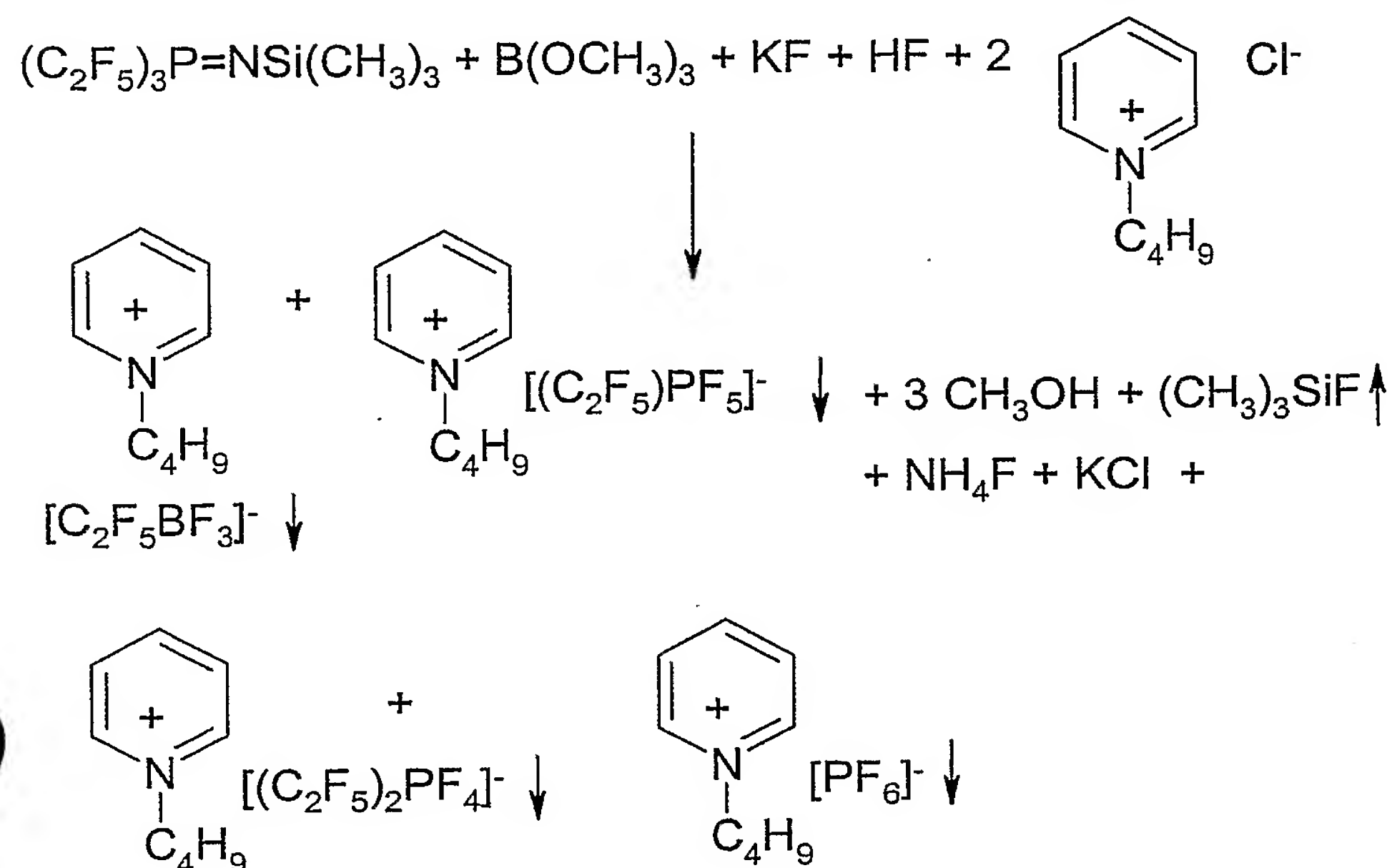
S) N,N-Dinonyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Dinonyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Dinonyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Dinonyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat;

T) N,N-Didecyl-pyrrolidinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N,N-Didecyl-pyrrolidinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N,N-Didecyl-pyrrolidinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N,N-Didecyl-pyrrolidinium hexafluorophosphat.



## Beispiel 4:

## Synthese von N-Butylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat



Analog zu Beispiel 2 werden 1,67 g (28,7 mmol) sprühgetrocknetes KF, 6,24 g (60,1 mmol) Borsäuremethylester, 15,0 g (31,6 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen, 15 g (0,75 mol) HF und 11,3 g (65,8 mmol) N-Butylpyridiniumchlorid umgesetzt.

Die untere Phase mit der Mischung der Salze N-Butylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat und N-Butylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Butylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Butylpyridinium hexafluorophosphat wird von der wässrigen Phase getrennt und 10 Mal mit 70 ml Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Wassers wird der ölige Rückstand wieder mit Wasser gewaschen und so die Phosphate abgetrennt.

Nach trockenem im Vakuum bei 7 Pa und 50°C erhält man 7,4 g N-Butylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat, das entspricht einer Ausbeute von 79,8 %.

$^{11}\text{B}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; externe Referenz:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ): -0.59 tq;  $J_{\text{B,F}}^1 = 40.8 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{B,F}}^2 = 20.3 \text{ Hz}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; interne Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -83.22 q ( $\text{CF}_3$ ); -135.99 q ( $\text{CF}_2$ ); -152.93 q,q ( $\text{BF}_3$ );  $J_{\text{B,F}}^1 = 41 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{B,F}}^2 = 19.6 \text{ Hz}$ ;  $J_{\text{F,F}}^4 = 4.6 \text{ Hz}$ .



$^1\text{H}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; Referenz: TMS): 0.97 t ( $\text{CH}_3$ ) ; 1.39 t,q ( $\text{CH}_2$ ) ; 1.96 m ( $\text{CH}_2$ ) ; 4.53 t ( $\text{CH}_2$ ) ; 8.03 d,d (2CH) ; 8.51 t,t (CH) ; 8.70 d (2CH) ;  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz ;  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz ;  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz ;  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz ;  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz ;  $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$  Hz.

N-Butylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und die anderen Phosphate können nach bekannten Methoden aus der wässrigen Phase isoliert werden.

Analog zu diesem Beispiel werden folgende Gemische und auch isolierte Verbindungen hergestellt:

- A) N-Methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methylpyridinium hexafluorophosphat;
- B) N-Ethylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Ethylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Ethylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Ethylpyridinium hexafluorophosphat;
- C) N-(i-Propyl)pyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-(i-Propyl)pyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)pyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)pyridinium hexafluorophosphat;
- D) N-Propylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Propylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Propylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Propylpyridinium hexafluorophosphat;
- E) N-Pentylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Pentylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Pentylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Pentylpyridinium hexafluorophosphat;
- F) N-Hexylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Hexylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Hexylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Hexylpyridinium hexafluorophosphat;

- G) N-Heptylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Heptylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Heptylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Heptylpyridinium hexafluorophosphat;
- H) N-Octylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Octylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Octylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Octylpyridinium hexafluorophosphat;
- I) N-Nonylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Nonylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Nonylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Nonylpyridinium hexafluorophosphat;
- J) N-Decylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Decylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Decylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Decylpyridinium hexafluorophosphat;
- K) N-Methyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- L) N-Ethyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Ethyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Ethyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Ethyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;
- M) N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;

- N) N-Propyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Propyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Propyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder N-Propyl-4-methylpyridinium hexafluorphosphat;
- O) N-Butyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Butyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Butyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder N-Butyl-4-methylpyridinium hexafluorphosphat;
- P) N-Pentyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Pentyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Pentyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder N-Pentyl-4-methylpyridinium hexafluorphosphat;
- Q) N-Hexyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Hexyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Hexyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder N-Hexyl-4-methylpyridinium hexafluorphosphat;
- R) N-Heptyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Heptyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Heptyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder N-Heptyl-4-methylpyridinium hexafluorphosphat;
- S) N-Octyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Octyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Octyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorphosphat und/oder N-Octyl-4-methylpyridinium hexafluorphosphat;
- T) N-Nonyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Nonyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorphosphat und/oder N-Nonyl-

4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Nonyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;

U) N-Decyl-4-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Decyl-4-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Decyl-4-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Decyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphat;

V) N-Methyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Methyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Methyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Methyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

W) N-Ethyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Ethyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Ethyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Ethyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

X) N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-(i-Propyl)-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

Y) N-Propyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Propyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Propyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Propyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

Z) N-Butyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Butyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Butyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Butyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

A1) N-Pentyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Pentyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Pentyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Pentyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

B1) N-Hexyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Hexyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Hexyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Hexyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

C1) N-Heptyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Heptyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Heptyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Heptyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

D1) N-Octyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Octyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Octyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Octyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

E1) N-Nonyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Nonyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Nonyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Nonyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat;

F1) N-Decyl-3-methylpyridinium pentafluorethyltrifluorborat isoliert oder im Gemisch mit N-Decyl-3-methylpyridinium (pentafluorethyl)pentafluorophosphat und/oder N-Decyl-3-methylpyridinium bis(pentafluorethyl)tetrafluorophosphat und/oder N-Decyl-3-methylpyridinium hexafluorophosphat.

#### Beispiel 5: Viskositätsdaten

In der folgenden Tabelle 1 sind Viskositätsdaten aufgeführt. Die Viskosität wurde mit einem Viskosimeter SVM3000 der Firma Anton Paar, Österreich ermittelt, wobei die



Standardprozedur durchgeführt wurde, wie sie in dem Begleitmaterial zum Viskosimeter beschrieben wird.

Tabelle 1: Viskositätsdaten

Verbindung	Viskosität, cP (mPa·s)			
	20°C	40°C	60°C	80°C
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (pentafluorethyl)trifluorborat	70	32	18	11
1-Butylpyridinium (pentafluorethyl)trifluorborat	86	37	19	11

#### Beispiel 6: Cyclovoltammogramm, Fig. 1

Die Messung der elektrochemischen Stabilität von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium (pentafluorethyl)trifluorborat wurde mit einem Potentiostat Autolab TGSTAT 30 von ECO-Chemie durchgeführt.

Arbeitselektrode: Glassy Carbon,

Gegenelektrode: Platin disk

Referenzelektrode: Ag/Ag<sup>+</sup>

Scan rate: 20 mV/S

N-Butyl-N-methylpyrrolidinium (pentafluorethyl)trifluorborat wird 0.5 molar in Acetonitril gelöst und die Lösung in einer Glove-Box unter Argon bei Raumtemperatur vermessen.

Das Cyclovoltammogramm der Figur 1 zeigt, dass die Verbindung eine hohe elektrochemische Stabilität im Bereich von -3 bis +4V besitzt.

#### Beispiel 7: Thermische Stabilität

In der folgenden Tabelle 2 sind Angaben aufgelistet, mit welcher Rate eine Zersetzung der Perfluoralkylborat-Verbindung in Tetrafluorborat-Verbindungen erfolgt. Diese Daten zeigen eindeutig, dass Trifluormethyltrifluorborat-Salze nicht thermisch stabil sind.



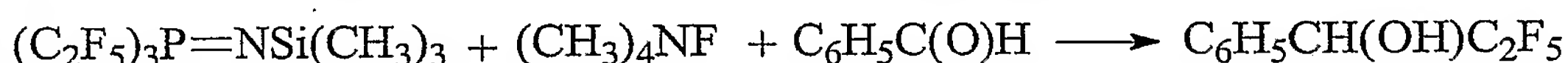
Die Zersetzungsrage wurde ermittelt, indem die Proben auf 150°C erhitzt wurden und  $^{19}\text{F}$  NMR-spektroskopisch vermessen wurden.

Tabelle 2: Zersetzungsrage

Verbindung	Zersetzungsrage zu $[\text{BF}_4]^-$	
	150°C, 1 Stunde	150°C, 5 Stunden
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (pentafluorethyl)trifluorborat	0	0
1-Butyl-3-methyl-imidazolium (trifluormethyl)trifluorborat	ca. 1 mol%	60 mol%

## Beispiel 8:

Synthese von 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-phenylpropyn-1-ol



1,59 g (16.1 mmol) Tetramethylammoniumfluorid und 8,54 g (80,5 mmol) Benzaldehyd werden in 20 ml trockenem Dimethoxyethan gelöst. Zu dieser Lösung werden bei -30°C Badtemperatur unter Schutzgas 8,4 g (17,7 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazenen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit einer wässrigen NaOH-Lösung verdünnt (4,1 g NaOH in 40 ml Wasser) und die wässrige Phase zwei Mal mit 40 ml Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird mit einer 0,1M Salzsäure und Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel Diethylether wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert, wobei die Fraktion bei 110-115°C der Verbindung 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-phenylpropan-1-ol entspricht (2,3 g). Die Ausbeute liegt bei 63,2 %.

$^{19}\text{F}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ): -80.63 s ( $\text{CF}_3$ ) ; -119.19 d,d (ABX-System,  $\text{CF}_\text{A}$ ) ; -129.19 d,d (ABX-System,  $\text{CF}_\text{B}$ ) ;  $J_{\text{A,B}} = 274 \text{ Hz}$  ;  $^3J_{\text{H,F(A)}} = 6.5 \text{ Hz}$  ;  $^3J_{\text{H,F(B)}} = 19.1 \text{ Hz}$ .

$^1\text{H}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; Referenz: TMS): 4.61 br. s (OH), 5.26 d,d (CH), 7.41 – 7.56 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Die NMR-Daten und der Siedepunkt entsprechen den Daten aus der Literatur.

## Beispiel 9:

## Synthese von 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol

2,23 g (23,9 mmol) Tetramethylammoniumfluorid und 8,41 g (46,2 mmol) Benzophenon werden in 20 ml trockenem Dimethoxyethan gelöst. Zu dieser Lösung werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur unter Schutzgas 12,32 g (25,9 mmol) N-Trimethylsilyltris(pentafluorethyl)phosphazen zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Diethylether wird er im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird weiterhin mit 20 ml einer 20 %igen Salzsäure behandelt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit einer 0,1 M wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel Diethylether wird abdestilliert. Man erhält 5,7 g 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol entspricht, das entspricht einer Ausbeute von 78,9 %.

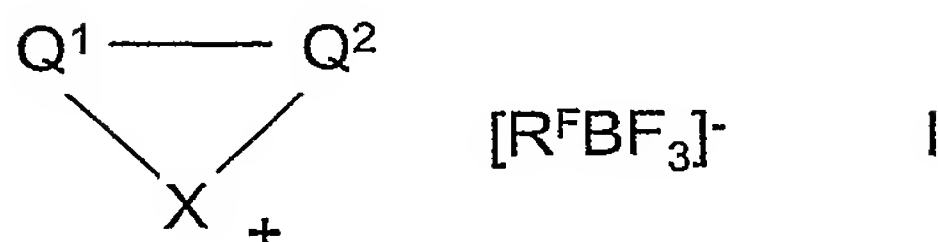
Schmelzpunkt:  $82-83^{\circ}\text{C}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$  ; Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  $-76.32 \text{ t (CF}_3\text{)}$  ;  $-114.71 \text{ q (CF}_2\text{)}$  ;  $^3J_{\text{F,F}} = 0.9 \text{ Hz}$ .

$^1\text{H}$  NMR: ppm (Acetonitril- $\text{D}_3$ ; Referenz: TMS):  $5.03 \text{ br. s (OH)}$ ,  $7.31 - 7.42 \text{ (6H, C}_6\text{H}_5\text{)}$  ,  $7.58 - 7.63 \text{ (4H, C}_6\text{H}_5\text{)}$ .

## Patentansprüche

### 1. Verbindungen der Formel I



worin

X NR<sup>1</sup> oder N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,

-Q<sup>1</sup>-Q<sup>2</sup>- -CHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>-CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup>,

-CR<sup>2</sup>=CR<sup>3</sup>-CR<sup>4</sup>=CR<sup>5</sup>-CR<sup>6</sup>= oder

-CR<sup>7</sup>=CR<sup>8</sup>-NR<sup>10</sup>-CR<sup>9</sup>=,

R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder -(CH<sub>2</sub>)-R<sup>11</sup>,

R<sup>2</sup>-R<sup>6</sup> Wasserstoff oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen,

R<sup>7</sup>-R<sup>9</sup> Wasserstoff, Alkyl mit 1-10 C-Atomen oder Aryl,

R<sup>10</sup> Alkyl mit 2-8 C-Atomen oder -(CH<sub>2</sub>)-R<sup>11</sup>,

R<sup>11</sup> perfluoriertes oder teilweise fluoriertes Alkyl mit 1-8 C-Atomen,

R<sup>F</sup> perfluoriertes Alkyl mit 2-8 C-Atomen und

Aryl Phenyl, perfluoriertes Phenyl oder durch Alkyl mit 1-8 C-Atomen substituiertes Phenyl oder perfluoriertes Phenyl

bedeutet,

wobei die Verbindungen

1-Methyl-3-Ethylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat, 1-Methyl-3-Ethylimidazolium (n-heptafluorpropyl)trifluorborat und 1-Methyl-3-Ethylimidazolium (n-nonafluorbutyl)trifluorborat ausgenommen sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass -Q<sup>1</sup>-Q<sup>2</sup>--CHR<sup>3</sup>-CHR<sup>4</sup>-CHR<sup>5</sup>-CHR<sup>6</sup> bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R<sup>1</sup> verschieden sind.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass -Q<sup>1</sup>-Q<sup>2</sup>--CR<sup>2</sup>=CR<sup>3</sup>-CR<sup>4</sup>=CR<sup>5</sup>-CR<sup>6</sup>= bedeutet.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $-Q^1-Q^2--CR^7=CR^8-NR^{10}-CR^9=$  bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten  $R^1$  und  $R^{10}$  in Formel I unterschiedlich sind.

7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^F$  Perfluorethyl, Perfluorpropyl oder Perfluorbutyl bedeutet.

8. Verbindungen nach Anspruch 1:

N-Methyl-N-butylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,  
 N-Methyl-N-hexylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,  
 N-Methyl-N-octylpyrroldidinium pentafluorethyltrifluorborat,  
 1-Methyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,  
 1-Methyl-3-hexylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat,  
 oder 1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium pentafluorethyltrifluorborat.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe eine Verbindung der Formel II



worin

$R^F$  jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alky mit 2-8 C-Atomen und  $R^{12}$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen (F, Cl oder Br) oder Aryl bedeutet,

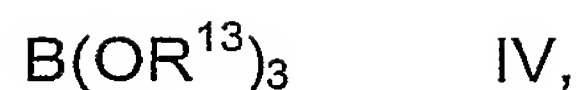
mit einem Fluorid der Formel III



worin

M Ammonium, Alkali- oder Erdalkalimetall oder ein Metall der Gruppe 11 oder 12 ist

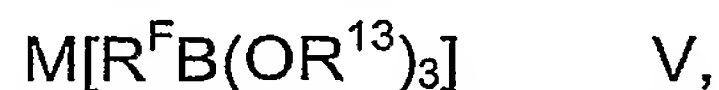
und einem Borsäureester der Formel IV



worin

$\text{R}^{13}$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen oder Aryl bedeutet,

umgesetzt werden und das resultierende Salz der Formel V



worin M,  $\text{R}^{\text{F}}$  und  $\text{R}^{13}$  eine der zuvor genannten Bedeutungen hat,

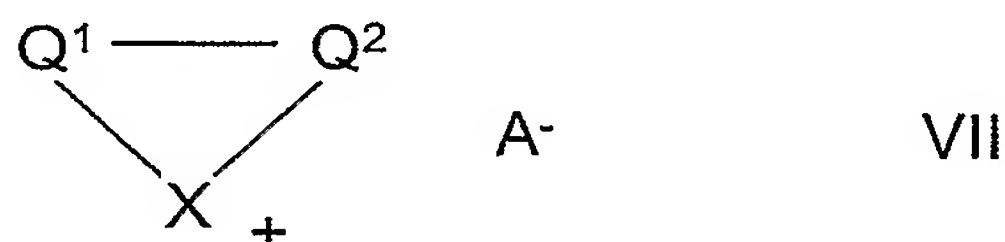
in der zweiten Stufe mit HF umgesetzt wird und

und das resultierende Salz der Formel VI,



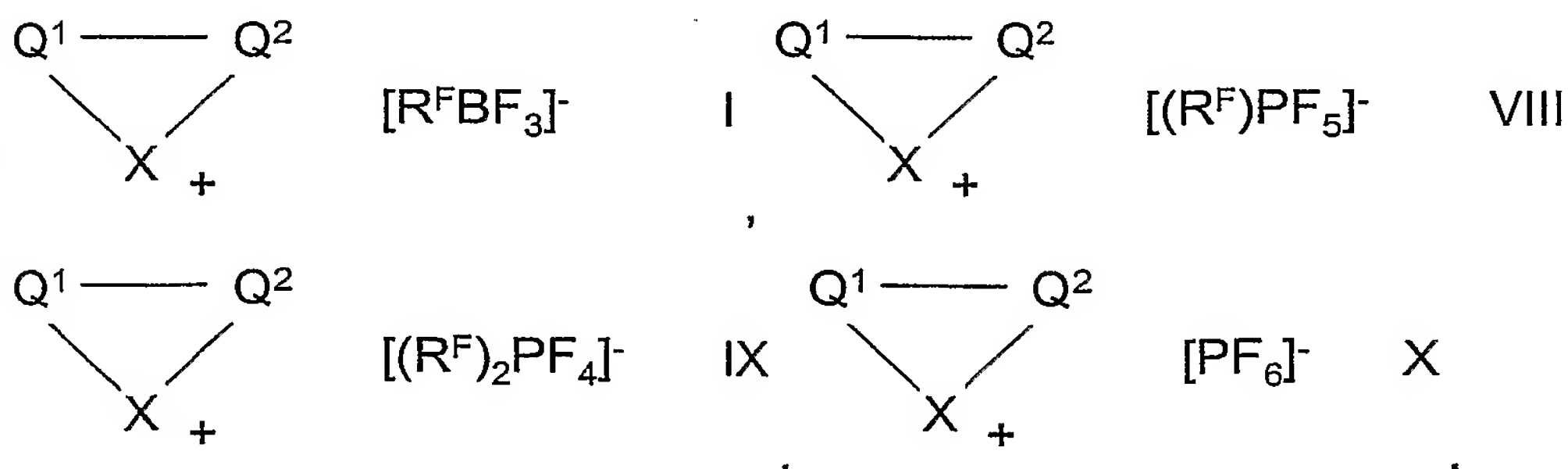
worin  $\text{R}^{\text{F}}$  eine zuvor genannte Bedeutung hat,

in der dritten Stufe mit einer Verbindung der Formel VII



worin X und  $-\text{Q}^1-\text{Q}^2-$  eine bei Formel I in Anspruch 1 bis 6 angegebene Bedeutung hat und A Alkylsulfat, Alkylsulfonat, Trifluormethansulfonat, Tetrafluorborat, Bis(perfluoralkyl)phosphinat, F, Cl oder Br bedeutet, umgesetzt wird.

10. Mischung der Salze der Formel I mit Salzen der Formel VIII, IX und X,



wobei

X,  $-\text{Q}^1-\text{Q}^2-$  und  $\text{R}^{\text{F}}$  eine in Anspruch 1 oder in den Ansprüchen 2 bis 7 angegebene Bedeutung haben.

11. Mischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 50-75 mol% Verbindungen der Formel I und 25-50 mol% Verbindungen der Formeln VIII, IX

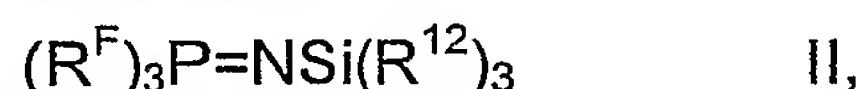


und/oder X enthält, wobei X, -Q<sup>1</sup>-Q<sup>2</sup>- und R<sup>F</sup> eine in Anspruch 1 oder in den Ansprüchen 2 bis 7 angegebene Bedeutung haben.

12. Verwendung der Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-8 als ionische Flüssigkeiten.

13. Verwendung der Mischung gemäss Anspruch 10 oder 11 als ionische Flüssigkeit.

14. Verbindungen der Formel II



worin

R<sup>F</sup> jeweils unabhängig voneinander perfluoriertes Alky mit 1-8 C-Atomen und R<sup>12</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen, Alkoxy mit 1-8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomten, Halogen (F, Cl oder Br) oder Aryl bedeutet.

15. Verbindungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>F</sup> perfluoriertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

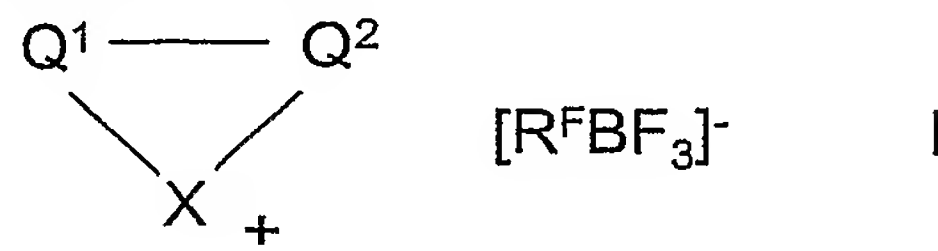
16. Verbindungen nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Substituenten R<sup>F</sup> gleich sind.

17. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>12</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1-8 C-Atomen bedeutet.

18. Verwendung der Verbindungen der Ansprüche 13 bis 16 als Alkylierungsreagenzien.

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,



worin X, -Q<sup>1</sup>-Q<sup>2</sup>- und R<sup>F</sup> eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben als ionische Flüssigkeiten und Verfahren zur ihrer Herstellung.

1/1

Fig. 1

